

聚合物辐射交联过程中凝胶生成的动力学研究

王铭钧

刘钰铭

(上海交通大学, 上海) (上海科技大学, 上海)

摘要 本文研究所推导的凝胶生成动力学方程, 可清楚地理解凝胶生成的机理如下: (1) 当交联度 $q < q_g$ 时, 体系全为溶胶, 交联仅发生在溶胶分子之间 (q_g 为凝胶点)。 (2) 当 $q = q_g$ 时, 这是凝胶与溶胶共存的起始点, 体系仍然全为溶胶, 交联仍在溶胶分子之间进行。 (3) 当 $q > q_g$ 时, 交联越过了凝胶点, 体系中凝胶与溶胶共存。从动力学方程中可清楚地知道, 溶胶转变成凝胶是溶胶分子中未交联的链单位 (对重均链长而言) 与凝胶分子中未交联单位之间的相互作用, 溶胶分子被逐渐带入凝胶, 导致溶胶分数的减少, 而溶胶中每有 $\bar{P}_w(s)S(1-S)dq$ 与凝胶产生交联, 则会造成体系中溶胶减少 dS 。 ($\bar{P}_w(s)$ 为辐照剂量 R 的减函数, S 为溶胶分数)。单位剂量的交联度 q_0 是剂量的减函数, 可以公式 $q_0 = \frac{2}{R\bar{P}_w(s)(1-2S+\sqrt{S})}$ 计算各剂量的 q_0 值, 从而可知 $q_0 \sim R$ 关系。在已知 $\bar{P}_w(s) \sim R$ 和 $q_0 \sim R$ 关系后, 由 $\ln(1-S)/S = \int q_0 \bar{P}_w(s)$ 关系式可讨论交联过程中凝胶的分配。

关键词 溶胶分数; 凝胶分数; 凝胶点; 交联度; 裂解度; 溶胶与凝胶的分配; 凝胶形成动力学。

线性聚合物通过辐射交联, 生成网状大分子, 一般是无规过程。它有三个特点: 交联过程中各个链单位发生交联的机率相等 (等机率性); 凝胶点后, 体系中溶胶与凝胶共存; 以及交联过程中交联与裂解同时发生。这些均为众多实验事实所证实。但凝胶与溶胶的分配与剂量的关系, 以及凝胶生成的机理还研究得不充分。要解决这些问题, 研究凝胶生成动力学是一个重要的途径。另外, 单位剂量交联度在交联过程中过去一直认为是一个常数, 实际是剂量的减函数。本文仅就这些方面的工作概述如下。

对一个起始为最可机分布的聚合物, 从交联理论可得

$$q = \frac{\alpha}{S + \sqrt{S}} \quad (1)$$

q , α 分别表示总交联度及总裂解度; S 为溶胶分数, 而 $1-S$ 则为凝胶分数。由于辐射交联是一个无规过程, 交联与裂解虽然并存, 但最后结果与交联及裂解发生的先后次序无关, 即先考虑裂解后考虑交联, 或反之, 或两者同时考虑, 其最后结果均同。这是无规过程的特点。为简便起见, 我们先考虑一个聚合物在剂量 R 的照射下先裂解至裂解度为 α , 然后以此裂解度为起点交联至交联度为 q 。因此在一定剂量下, 考虑交联时, 可先假定裂解度为一定值。所以将 (1) 式对 q 微分, 得

$$\frac{-ds}{dq} = \frac{2\sqrt{S}(S+\sqrt{S})^2}{\alpha(1+2\sqrt{S})} = \frac{2}{\alpha}\sqrt{S}\left(S+\frac{S^2}{1+2\sqrt{S}}\right) \quad (2)$$

从唐教庆等^[1~2]所得的溶胶重均分子量公式

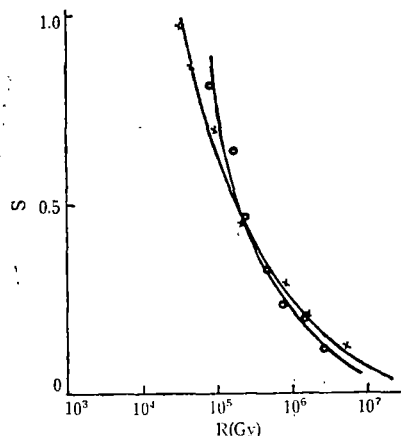


图1 低密度PE($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$)常温 ^{60}Co γ 射线辐照, 溶胶分数S与剂量R的关系

x: 真空, O: 空气

Fig. 1 The relationship between sol fraction(S) and dose (R) for low density polyethylene(LDPE)($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$) irradiated with ^{60}Co γ ray at room temperature

x: Vacuum, O: Air

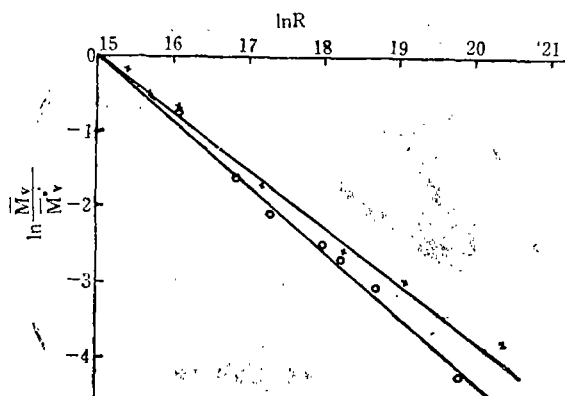


图2 低密度PE($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$)常温 ^{60}Co γ 射线辐照凝胶点后溶胶 $\bar{M}_{v(s)}$ 与剂量R的关系

x: 真空, O: 空气

Fig. 2 After gel point relationship between($\bar{M}_{v(s)}$) for sol and doses(R) for LDPE($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$) irradiated with ^{60}Co γ ray at room temperature

x: Vacuum O: Air

$$\bar{M}_{w(s)} = m \frac{(1 - q_{(s)})(2 - \alpha_{(s)})}{\alpha_{(s)} - 2q_{(s)} + 2\alpha_{(s)}q_{(s)}}$$

只要将

$$q_{(s)} = \frac{\alpha S}{S + \sqrt{S}}, \quad \alpha_{(s)} = \frac{\alpha}{\sqrt{S}}$$

代入上式, 经整理可得

$$P_{w(s)} = \frac{(1 + \sqrt{S} + \alpha\sqrt{S})(2\sqrt{S} - \alpha)}{\alpha(1 + \sqrt{S} - 2S + 2\alpha\sqrt{S})}$$

α 为总裂介度, 在线性聚合物辐射交联中, 一般是很小数值。因此, 在分子、分母中略去小量, 则可得

$$P_{w(s)} = \frac{2(S + \sqrt{S})}{\alpha(1 + \sqrt{S} - 2S)} \quad (3)$$

将(2)式/(3)式可得

$$-\frac{dS}{dq} = \bar{P}_{w(s)} S(1 - S) \quad (4)$$

此式就是凝胶生成动力学方程, 本文的推导方法简便。(4)式也曾为桂祖桐等以它法所得^[3]。

从凝胶生成的动力学方程可较清楚地理解交联过程如下:

(1) 当交联度 $q < q_g$ 时, 体系全为溶胶, 交联仅发生在溶胶分子之间(q_g 为凝胶点)。

(2) 当 $q = q_g$ 时, 这是凝胶与溶胶共存的起始点, 这时体系仍然全为溶胶, 交联发生在溶胶分子之间。

(3) 当 $q > q_g$ 时, 即交联越过了凝胶点, 体系中凝胶与溶胶共存。随着剂量的增加, 开始时凝胶增加很快, 而后逐渐降低, 如图1所示。

从(4)式可清楚地知道, 溶胶转变为凝胶是溶胶中未交联的链单位(对重均链长而言)与凝胶分子中未交联链单位之间相互作用, 溶胶分子被逐渐带入凝胶所致。将(4)式改写成

$$-dS = \bar{P}_{w(s)} \cdot S(1 - S)dq$$

形式后, 说明如溶胶中有 $\bar{P}_{w(s)} \cdot S(1 - S)dq$ 链单位发生交联, 则会造成体系中溶胶减少 dS , 而且还应该是与相等数量的凝胶中链单位发生交联。结果使溶胶交联, 高聚物分子被带入凝胶, 造成溶胶减少。这种相互交联是造成溶胶减少的主要原因。由溶胶中链单位相互交联仍存在于溶胶, 不会使溶胶量减少; 另外, 凝胶中链单位相互交联是内交联, 也不会改变体系中溶胶与凝胶比, 但会增加交联聚合物的交联密度, 这是内交联的特点。

以上三点是线性聚合物在交联过程中凝胶生成的机理。从无规交联的等机率性可知, 溶胶中总是链长较长的分子首先易与凝胶作用进入凝胶, 因此随着交联的进行, 溶胶中重均链长逐渐减小, 即 $\bar{M}_{W(S)}$ 是辐照交联剂量的减函数。对低密度聚乙烯而言, 从图 2 可知其减函数形式为

$$\bar{M}_{W(S)} = \bar{M}_{W_0} R^{-a} \quad (5)$$

真空交联时 $a = 0.76$, 空气中交联时 $a = 0.85$ 。

对不同剂量交联的样品, 其交联度应是此时交联条件下的单位剂量的交联度 q_0 与此时交联剂量的乘积, 即

$$q = q_0 R \quad (6)$$

它只有瞬时意义。如 q_0 是一常数, 在实验的剂量范围内, $q \sim R$ 应是线性关系。 q_0 实际上是随剂量而变, 如何变化, 成何函数关系, 必须计算各个剂量时的 q_0 值。将(4)式乘(3)式, 并将(6)式代入可得

$$q_0 = \frac{2}{R \bar{P}_{W(S)} (1 - 2S + \sqrt{S})} \quad (7)$$

只要测定不同辐射剂量时样品的溶胶重均聚合度 $\bar{P}_{W(S)}$, 则可计算各个剂量时 q_0 值, 对聚乙烯辐射交联来说, 如表 1 所示。

表 1 低密度聚乙烯(LDPE)($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$)在室温以 ^{60}Co γ 射线辐照, 剂量对单位剂量交联度(q_0)的影响
Table 1 The effect of doses on degree of crosslinking per unit dose (q_0) for LDPE ($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$) irradiated with ^{60}Co γ -ray at room temperature

真 空	剂量(Gy)	5.5×10^4	7×10^4	9×10^4	3×10^5	9.5×10^5	2.5×10^6	8×10^6
Vacuum	q_0	2.28×10^{-9}	3.81×10^{-10}	1.42×10^{-10}	6.92×10^{-11}	4.48×10^{-11}	2.78×10^{-11}	1.55×10^{-11}
空 气	剂量(Gy)	9.5×10^4	2.5×10^5	3.5×10^5	7×10^5	8.5×10^5	1.5×10^6	4.5×10^6
Air	q_0	2.41×10^{-10}	1.33×10^{-10}	9.32×10^{-11}	5.66×10^{-11}	4.99×10^{-11}	4.58×10^{-11}	4.35×10^{-11}

从表中数据可知, q_0 数值随着辐照剂量增加而减小。成何种减函数变化, 如图 3~4 所示

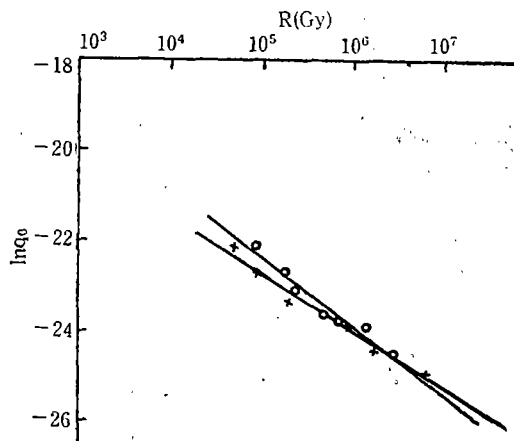


图 3 $\ln q_0 \sim R$ 的关系(辐照条件同图 1)

×: 真空, ○: 空气

Fig. 3 The relationship between $\ln q_0$ and doses (R) for LDPE ($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$) irradiated with ^{60}Co γ ray at room temperature
×: Vacuum, ○: Air

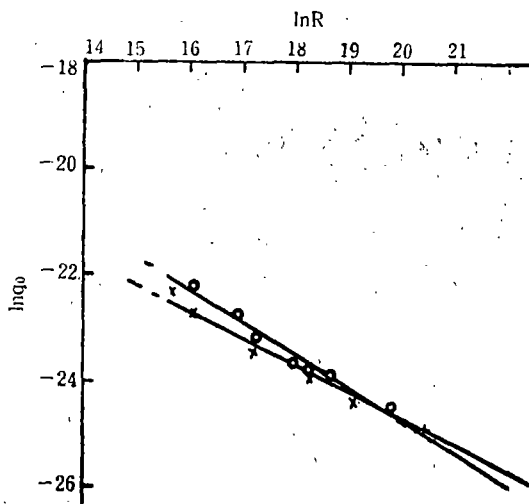


图 4 $\ln q_0 \sim \ln R$ 的关系(辐照条件同图 1)

Fig. 4 The relationship between $\ln q_0$ and $\ln R$ for LDPE ($\bar{M}_v = 1.8 \times 10^5$) irradiated with ^{60}Co γ ray at room temperature
×: Vacuum, ○: Air

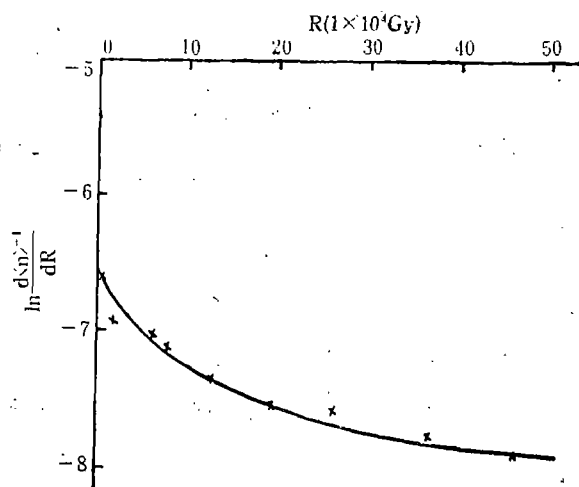


图5 甲基乙烯基硅橡胶辐射交联时 $\ln \frac{d(n)^{-1}}{dR} \sim R$ 关系(常温下在 N_2 保护下辐照)

剂量率: $5.75 \times 10^2 \text{ Gy/s}$, 静电加速器能量为 1.3 MeV

Fig. 5 The relationship between $\ln \frac{d(n)^{-1}}{dR}$ and R for silicone radiation crosslinking of methyl-vinyl silicone rubber (MVSr) at room temperature and in nitrogen atmosphere energy of electrostatic accelerator: 1.3 MeV, dose rate: $5.75 \times 10^2 \text{ Gy/s}$, $(n)^{-1}$: crosslink density

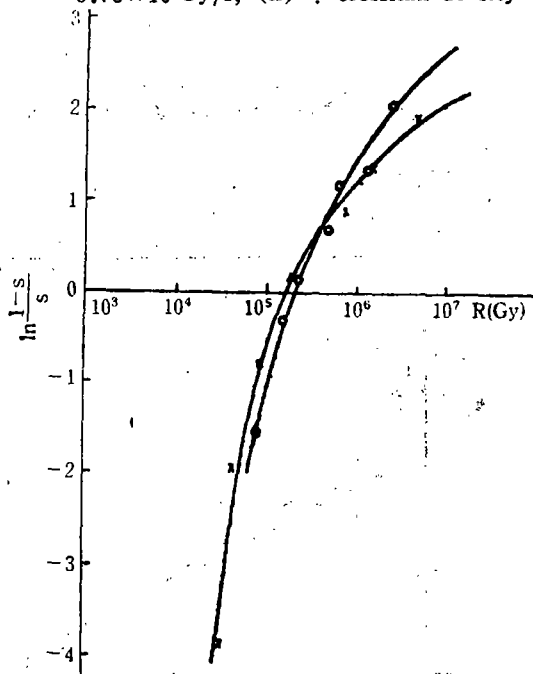


图6 聚乙烯交联时, $\ln \frac{1-S}{S} \sim R$ 关系

x: 真空, O: 空气

Fig. 6 The relationship between $\ln \frac{1-S}{S}$ and R for LDPE ($M_v = 1.8 \times 10^5$) irradiated with ^{60}Co gamma ray at room temperature
x: Vacuum, O: Air

图3中 $\ln q_0 \sim R$ 关系, 可近似地描述如

下

$$q_0 = ae^{-bR} \quad (8)$$

在真空交联时 b 值为 0.61, 空气中交联时 b 值为 0.74。图4中 $\ln q_0 \sim \ln R$ 关系, 可近似地描述如下

$$q_0 = a'R^{-b'} \quad (9)$$

在真空交联时, b' 值为 0.51, 而空气中交联时 b' 值为 0.65。我们在研究硅橡胶辐射交联时, 当 $q = q_0 R$ 在一定剂量范围内成立, 则交联密度 $(n)^{-1}$ 与剂量的关系可描述如下^[4]

$$(n)^{-1} = 1 - e^{-q_0 R} \quad (10)$$

此式说明了, 假定 q_0 为常数时 $(n)^{-1} \sim R$ 关系也不是线性关系, 实验结果说明了 $(n)^{-1} \sim R$ 关系确不是线性关系。但从此式我们可反证, $q = q_0 R$ 在一定剂量范围内也不成立, q_0 是剂量的减函数。只要将(10)式微分再取对数可得

$$\ln \frac{d(n)^{-1}}{dR} = \ln q_0 - q_0 R \quad (11)$$

如 q_0 是常数, 则 $\ln \frac{d(n)^{-1}}{dR} \sim R$ 应为一直线, 但实验得到的 $\ln \frac{d(n)^{-1}}{dR} \sim R$ 关系为一单调下降的曲线, 如图5所示。

由于我们未测定每个剂量时溶胶的 $\bar{P}_{w(s)}$, 因而未能计算各个剂量时的 q_0 值, 进而从实验上得出 $q_0 \sim R$ 的函数关系。但 Delides^[6] 在研究硅橡胶辐射交联时, 曾假定 $q_0 \sim R$ 的函数关系也如(8)式及(9)式。他未能以实验数据证明 $q_0 \sim R$ 函数关系确是(8)式及(9)式。现在 q_0 随剂量成减函数变化这是肯定的实验事实, 但函数关系有无普遍规律, 还是每种聚合物各有其特有的关系式, 还有待进一步用大量实验数据来说明。本文的工作仅是一个开头。

在凝胶点后的辐照过程中, 体系中溶胶与凝胶并存, 溶胶逐渐减少而凝胶逐渐增加, 随着剂量成一个分配过程, 将(6)式代入(4)式中得

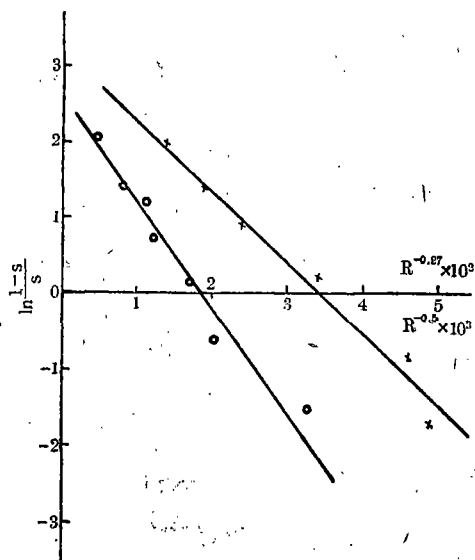


图7 聚乙烯交联时, $\ln \frac{1-S}{S} \sim R^{-0.27}$

(空气)及 $\ln \frac{1-S}{S} \sim R$ (真空)关系

(交联条件同图1)

○: 空气 ×: 真空

Fig 7. Relationship between $\ln \frac{1-S}{S}$ and $R^{-0.27}$ (×: Vacuum) or $R^{-0.5}$ (○: air) for radiation crosslinking of LDPE with ^{60}Co γ rays at room temperature.

$$\ln \frac{1-S}{S} = \int a' \bar{M}_{w0} R^{-(a+b')} dR + C$$

如此则右边可积分, 得如下分配关系

$$\ln \frac{1-S}{S} = \frac{-a' \bar{M}_{w0}}{1+a+b'} R^{1-(a+b')} + C \quad (14)$$

对聚乙烯交联来讲, 只要将前面得到的 a 及 b' 值代入, 可知在空气交联时 $\ln \frac{1-S}{S}$ 与 $R^{-0.27}$ 成正比。

在真空中交联时 $\ln \frac{1-S}{S}$ 与 $R^{-0.5}$ 成正比, 如图7所示。研究这种分配关系, 关键是精确地测定各个剂量时溶胶的重均分子量以及溶胶的重量分数, 从而才可精细地知道 q_0 及 $\bar{P}_{w(s)}$ 与剂量 R 的函数关系。

参 考 文 献

- [1] 唐敖庆, 江元生, 高分子通讯, 1, 13 (1964).
- [2] 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆, 吉林大学学报, 4, 39 (1977).
- [3] 桂祖桐, 王作新, 高分子通讯, 1, 1 (1964).
- [4] 王铭钧, 科学通报, 29 14, 861. (1984).
- [5] C. G. Delides and I. W. Shepherd, Radiat. phys. Chem., 10, 379 (1977).

(稿件收到日期: 1986年5月20日)

$$-\frac{dS}{dR} = q_0 \bar{P}_{w(s)} S(1-S) \quad (12)$$

将(12)式积分得

$$\ln \frac{1-S}{S} = \int q_0 \bar{P}_{w(s)} dR + C \quad (13)$$

由此式可知, $\ln \frac{1-S}{S}$ 是随着 R 而变化, 从聚乙烯交联过程中 $\ln \frac{1-S}{S}$ 对 R 作图(图6)可知, 随着辐照向深处发展, 体系的凝胶与溶胶的分配可分为三个阶段。当 $S > (1-S)$ 时, $\ln \frac{1-S}{S} < 0$; 当 $S = 1-S = \frac{1}{2}$ 时, $\ln \frac{1-S}{S} = 0$, 此时溶胶与凝胶含量相等; 当 $S < (1-S)$ 时, $\ln \frac{1-S}{S} > 0$, 这时体系中凝胶含量开始大于溶胶。而 $S = \frac{1}{2}$ 时的

剂量 $R_{s-1/2}$ 是体系凝胶分配的转折剂量。这种在交联过程中凝胶与溶胶的分配关系, 是普遍存在于聚合物辐射交联中。由于 q_0 与 $\bar{P}_{w(s)}$ 均是 R 的减函数, 只有将 q_0 及 $\bar{P}_{w(s)}$ 与 R 的确切函数关系代入, (13)式右边才可积分, (13)式右边的函数形式是受 q_0 及 $\bar{P}_{w(s)}$ 对 R 的函数形式影响的, 例如将(5)式及(9)式代入可得

STUDY ON THE KINETICS OF GEL FORMATION IN THE RADIATION CROSSLINKING REACTION

Wang Mingjun

Liu Yuming

(Shanghai Jiaotong university) (Shanghai university of Science and Technology)

ABSTRACT From the kinetic equation of gel formation obtained by this study, the mechanism of gel formation may be interpreted clearly as follows:

(1) When the degree of crosslinking $q < q_g$, the system is sol and the crosslinking reaction is only carried out between the sol molecules. (q_g is the gel point).

(2) when $q = q_g$, there exists a beginning point where the gel is coexisted with the sol, and the system is still sol, and the crosslinking reaction is still carried out between the sol molecules.

(3) When $q > q_g$, the crosslinking reaction exceeds the gel point and the gel is coexisted with the sol. The kinetic equation shows clearly that the transformation from sol into gel is caused by crosslinking reaction of the uncrosslinked chain units between the sol and gel molecules. As a result the sol molecules are transformed into the gel molecules gradually, and the sol fraction is reduced. When the chain units $\bar{P}_{W(S)}S(1-S)dq$ in sol are crosslinked with gel, the sol fraction in the system are reduced ds (where $\bar{P}_{W(S)}$ is a function of the radiation dose and S is sol fraction.)

The degree of crosslinking per unit dose (q_0) is reduced function of dose (R), so its value for every irradiation dose may be calculated by following equation

$$q_0 = \frac{2}{R\bar{P}_{W(S)}(1-2S+\sqrt{S})}$$

therefore, the relationship between q_0 and R will be known. After knowing the correlation between $\bar{P}_{W(S)}$ vs R and q_0 vs R , the distribution of gel and sol in the process of radiation crosslinking can be discussed according to the equation $\ln \frac{1-S}{S} = \int q_0 \bar{P}_{W(S)} dR$ as well.

KEY WORDS Sol fraction; Gel fraction; Gel point; Degree of crosslinking; Degree of degradation; kinetics of gel formation; Assignment of sol and gel.